

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000347

International filing date: 14 January 2005 (14.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-043657  
Filing date: 21 January 2004 (21.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

17.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   1 月 2 1 日  
Date of Application:

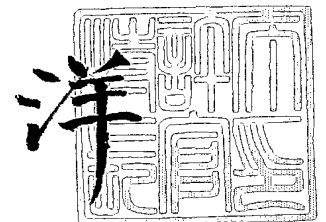
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 4 3 6 5 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 4 3 6 5 7 ]

出      願      人            シナプス・リンク・コーポレーション  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   2 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 SYNAPSE004  
【提出日】 平成16年 1月21日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県流山市大字東深井 8 6 5 番地の 1 0 9  
【氏名】 山下 重信  
【特許出願人】  
【住所又は居所】 アメリカ合衆国ハワイ州ホノルル市カラカウア通り 2 2 2 2 ス  
イト 6 0 5  
【住所又は居所原語表記】 2 2 2 2 K a l a k a u a A v e n u e , S u i t  
e 6 0 5 , H o n o l u l u , H a w a i i 9 6 8 1 5 , U  
S A .  
【氏名又は名称】 シナプス・リンク・コーポレーション  
【氏名又は名称原語表記】 S y n a p s e L i n k , C o r p o r a t i o n  
【日本における営業所】 郵便番号 2 7 0 - 0 1 0 1 千葉県流山市大字東深井 8  
6 5 番地の 1 0 9  
【代表者】 山下 重信  
【法人の法的性質】 アメリカ合衆国の法律に基づく法人  
【電話番号】 (04)7152-7231  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

極性溶媒で空心菜より抽出した、活性酸素消去能を有する抽出液または抽出物。

**【請求項 2】**

水で空心菜より抽出した、ポリフェノール類とビタミン類を含有する抽出液または抽出物。

**【請求項 3】**

硬度が 1 8 0 m g / L 未満かつ p H が 6 . 0 以上の天然水または水道水を含む調整した水を用いて空心菜より抽出した水溶性ポリフェノール類、またはこれを含有する抽出液、抽出物。

**【請求項 4】**

硬度が 1 2 0 m g / L 未満の天然水または水道水を含む調整した水を用いて空心菜より抽出した水溶性ポリフェノール類、またはこれを含有する抽出液、抽出物。

**【請求項 5】**

p H が 8 . 0 以上の天然水または水道水を含む調整した水を用いて空心菜より抽出した水溶性ポリフェノール類、またはこれを含有する抽出液、抽出物。

**【請求項 6】**

酸化還元電位が 2 0 0 m V 以下の天然水または水道水を含む調整した水を用いて空心菜より抽出した水溶性ポリフェノール類、またはこれを含有する抽出液、抽出物。

**【請求項 7】**

溶存酸素が 5 . 0 m g / L 以下の天然水または水道水を含む調整した水を用いて空心菜より抽出した水溶性ポリフェノール類、またはこれを含有する抽出液、抽出物。

**【請求項 8】**

蒸留水または蒸留した後に調整した水を用いて空心菜より抽出した水溶性ポリフェノール類、またはこれを含有する抽出液、抽出物。

**【請求項 9】**

空心菜を圧搾して得た活性酸素除去能を有する絞り汁、またはその乾燥物。

**【請求項 1 0】**

空心菜、空心菜に水を加えた混合物、または空心菜にアルコールを加えた混合物を磨り潰して得た活性酸素除去能を有するペーストまたは液体、およびその乾燥物。

**【請求項 1 1】**

酸化還元電位が 2 0 0 m V 以下、かつ p H が 9 . 0 以上の天然水または水道水を含む調整水を用いて農産物より抽出したポリフェノール類、またはこれを含有する抽出液、抽出物。

**【請求項 1 2】**

酸化還元電位が 0 m V 以下の天然水または水道水を含む調整水を用いて農産物より抽出したポリフェノール類、またはこれを含有する抽出液、抽出物。

**【請求項 1 3】**

溶存酸素が 3 m g / L 以下の天然水または水道水を含む調整水を用いて農産物より抽出した水溶性ポリフェノール類、またはこれを含有する抽出液、抽出物。

**【請求項 1 4】**

酸化還元電位が 2 0 0 m V 以下の電解水を継続的または断続的に注水しながら農産物より抽出したポリフェノール類、またはこれを含有する抽出液、抽出物。

**【請求項 1 5】**

p H 9 . 0 以上かつ酸化還元電位 0 m V 以下の水を添加して活性酸素除去能を回復、保持または高めた農産物由来のポリフェノール類、またはこれを含有するもの。

**【請求項 1 6】**

p H を 9 . 0 以上かつ酸化還元電位を 0 m V 以下に調整して活性酸素除去能を回復、保持または高めた農産物由来のポリフェノール類、またはこれを含有するもの。

**【請求項 1 7】**

空心菜を 0℃以下の窒素を用いて凍結したもの、またはその乾燥物。

【請求項 1 8】

空心菜を 0℃以下の二酸化炭素を用いて凍結したもの、またはその乾燥物。

【請求項 1 9】

空心菜を直接、または袋に入れ密封して、アルコールまたはアルコール水溶液に浸して凍結したもの、またはその乾燥物。

【請求項 2 0】

空心菜をアルコールまたはアルコール水溶液に浸漬処理した後に凍結、または乾燥した物。

【請求項 2 1】

請求項 1 から請求項 2 0 までのいずれかに該当するものを真空凍結乾燥したもの。

【請求項 2 2】

非極性溶媒で空心菜より抽出されたポリフェノール類、またはこれを含有する抽出液、抽出物。

**【書類名】明細書****【発明の名称】**ポリフェノール類含有食品およびポリフェノール類含有抽出物**【技術分野】****【0001】**

本考案は、ポリフェノール類を多量に含有し、かつ安価で大量に生産されながらながらも、変色などの原因で加工に適さず用途が限定されている空心菜などの農産品の加工原料としての用途を開発するために考案されたものである。

**【背景技術】****【0002】**

空心菜は加熱や冷凍により細胞が破壊される加工がなされた場合、時間経過とともに茎と芽の部分で変色が顕著に現れるため、外観が悪く殆ど加工原料としての利用がなされていなかった。

**【0003】**

これはポリフェノール類の酵素的酸化のほかに、細胞内外に含まれるポリフェノール類と金属や酸化物質などが加熱や凍結による細胞破壊で接触して非酵素的に反応する変色に起因していた。

**【0004】**

酵素的酸化は加熱により酵素を失活することで防げるものの、凍結状態でも発生する非酵素的反応に起因する変色に対しては有効な対策が見出せず、加工品は殆ど流通されることはなかった。

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

従来の冷凍野菜や水煮野菜の生産は、色調などの外観や価格に重点が置かれ、野菜の重要な特徴である抗酸化力は商品価値として軽視されていたため、ポリフェノール類を多く含む保存中に変色するものは、その本来の栄養価に反して、商品価値の低いまたは無いものとして扱われていた。

**【0006】**

加熱により破壊されにくいポリフェノール類は、ブランチングや加熱加工の後も、生産工程中や保管中に酸化が進み、含有するポリフェノールの種類や量と含有する金属の種類や量、更にはこれらの組合せによって変色を引き起こし、これを冷凍した商品は価値が低いかまたは無いものとして扱われていた。

**【0007】**

従来は、葉緑素、色素や鉄イオンなどに注意がひかれpH調整や空気中の酸素の遮断に終始して、極めて酸化されやすいポリフェノール類が関与して変色するこれらのものには有効な解決手段が見出せないまま、水煮野菜や冷凍野菜などの加工品はほとんど生産されることはなく、結果として十分な利用がされていなかった。

**【0008】**

これらの問題が従来の技術では解決できずに放置される原因としては、アントシアニンやクロロゲン酸など色調変化にかかわる多種多様なポリフェノールが混在することや、ポリフェノール類以外の抗酸化物質の混在により、単純なpH調整や特定添加物の添加では解決できない複雑な問題であることが挙げられる。

**【0009】**

また、ブランチング、加熱、特に凍結により細胞が破壊され、生体中では本来接触することのなかった細胞内外の含有成分が接触して反応することもこの問題を複雑にしている。

**【0010】**

本考案は強い抗酸化力を持つ、すなわち優れた食品でありながら、変色するために加工利用されず、生鮮に利用が限られていた空心菜をはじめとする加工されずに用途が限定されていた原料を用いて、高い抗酸化力を有する食品を製品化することにより、広く簡便に

利用してもらうために考案されたもので、色調に考慮しながらも、人の健康に多大な貢献をする農産品が元来有する抗酸化力をいかに低下させず提供するかに重点を置き、考案されたものである。

#### 【0011】

また、空心菜の栽培は湖沼の水質浄化に役立つため、用途の拡大により一層の増産がなされ、環境の改善に貢献することを期待して考案されたものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

これらを解決するためには、含有されているポリフェノール類の酸化や、ポリフェノール類と金属の反応など、ポリフェノール類の加工工程中および製品保管中での酸化防止を行うことで、抗酸化力の低下や変色を防止することが必要とされる。

#### 【0013】

前述のポリフェノール類の酸化防止は、加工工程中での金属イオンの混在などのある程度の酸化がなされることを踏まえ、従来からの技術である加熱による酵素失活に加え、生産工程中で極めて酸化されやすいポリフェノール類を能動的に還元し、ポリフェノール類の還元性を保持、復元または高めることが必要とされる。

#### 【0014】

このため、ポリフェノールオキシダーゼなどの酵素の素早い失活や、加工機器に起因する金属イオンの低減または排除とともに、工程中で使用される加工水の水質が特に重要な要因となる。

#### 【0015】

被加工物中のポリフェノール類の酸化は、加工水中の硫酸や硝酸などの強酸の存在、塩素や酸素の存在、鉄や銅の存在やイオンの価数、pH、酸化還元電位に大きく影響することが認められるため、加工水の水質を規制する必要がある。

#### 【0016】

特に加熱後でも変色する農産物は、クロロゲン酸などの特異なポリフェノールを含むものや総ポリフェノール量が多く、かつ鉄などの金属を多く含み、加熱や凍結で細胞が破壊された場合、ポリフェノール類と金属の接触を回避することができないため、酸化還元電位の低い水を使用し反応を阻害するか、極端に酸化還元電位の低い水を使用して工程中に酸化されたポリフェノール類を最終的に還元する必要がある。

#### 【0017】

また、硫酸や硝酸などの強酸、鉄や銅などの特定金属、および溶存酸素や塩素を排除または低減した、蒸留水を使用してポリフェノール類の酸化を極力抑制することも有効な手段である。

#### 【0018】

ポリフェノール類の酸化を抑制するには、アルカリ性を呈する水を使用することも有効であるが、農産物の含有成分の中にはアルカリ性で変色するものや、塩基と反応して変色するものもあり、原料の含有成分と加工水の含有成分や加工水に添加する成分との相性を事前によく検討する必要がある。

#### 【0019】

事前の検討方法としては、原料をよく洗浄した後に、使用する水や水質調整のため使用する添加物を希釈して少量添加し、無酸素下で磨り潰し、無酸素状態で密封して色調の経時変化を確認する方法が簡便である。

#### 【0020】

また、消化酵素を添加して原料を消化せず、加熱や凍結で細胞を破壊の後磨り潰すことも有効で、酵素に関連するpH調整のための酸や塩基などの添加、使用を避けることもでき、酵素や酸化物に含まれる不純物の混入も防ぐことにもなる。

#### 【0021】

また、空心菜は原型を保った加工製品とした場合、芽や茎の局所的な変色が見られるが、抽出や粉碎などを行った場合は比較的安定した葉の緑色と混ざり、色調が均一化され違

和感のない色調の加工品に仕上がる。

#### 【0022】

更には高濃度のエタノールで抽出したもの、浸漬した後に磨り潰したものは鮮やかな緑色を呈し、商品価値の高い抽出物が得られる。

#### 【0023】

これとは逆に、液体窒素、ドライアイスを吹きつけ、または液体窒素や低温のエタノールに浸漬して急速に凍結して、細胞破壊を極力低減してポリフェノール類と金属の接触を抑制することも有効な手段で、この場合は高い凍結率を保持して凍結保存するか、または粉碎せず真空乾燥した後に酸素を排除した環境下で保存することもポリフェノール類の抗酸化力を保持しながら保存する有効な手段である。

#### 【発明の効果】

#### 【0024】

空心菜は温暖な国で大量にかつ安価に生産されながらも、加工中または保存中に変色するため加工品は商品化されず、この問題を商業的に解決すべく様々なテストが行われたが、未だに成果が得られていない。

#### 【0025】

本考案では、冷凍加工に於いて見られる空心菜の極めて顕著な変色の原因を、従来考えられていた含有金属や色素の酵素的または非酵素的酸化のみとせず、加熱後に残存するポリフェノール類の非酵素的酸化や金属イオンとの化合物の生成など、加熱後のポリフェノール類の介在に着眼し、従来のpH調整、空气中酸素の遮断にとどまらず、加工水に含有される溶存酸素や金属イオンの排除、更には酸化還元電位による能動的な還元などの手法を用いて極めて酸化されやすいポリフェノール類を安定させ、加工、保存を可能とした。

#### 【0026】

また発想の転換により、空心菜の製品化を妨げていた原因物質そのものである特異かつ高含有量ポリフェノール類を、逆に強い抗酸化力や活性酸素除去能を有する優れた商品特性ととらまえ、この特性を維持する加工方法を以って健康に貢献する商品を創造することで、従来加工されずにいる空心菜の加工利用を可能とした有益な考案である。

#### 【0027】

先述の通り空心菜は、温暖な地域では短期間で生育し、根を残すことで再び生育する、水耕栽培が可能で湖沼の水質浄化にも優れ、かつ栄養価に富んだ優れた食材であるにもかかわらず、変色に起因して加工利用なされなかったものを製品化できるようになったことは、極めて有益である。

#### 【0028】

また農産副産物、例えば豆類の葉や茎などののように、多種多様のポリフェノールを多く含有しながら、食習慣がなく肥料や飼料として処理され含有するポリフェノール類を無駄にしている事例は多く、これらよりポリフェノール類を抽出した後に肥料や飼料として利用することを可能とすべく、本考案は極力不要な添加物を使用せず含有するポリフェノール類の抗酸化力を保持するように考案されており、今後は本考案を以ってこれらの農産副産物の有効な活用が期待できる。

#### 【0029】

また、多くの抽出原料は特異な品種や特異な部位を用いるため、原料集荷が困難で不安定かつコストも高く品質も不安定になりがちであるのに対して、本考案で使用する原料の空心菜は温暖地域での栽培コストの低さ、高い再生能力に起因した多量の供給、生鮮で既に構築されている物流などにより高鮮度、低価格、大量供給が可能で、農産副産物も供給時期は集中するものの安価で、抽出原料として量、価格ともに申し分ない。

#### 【0030】

一方、製品の価値に関しては、近年のワインやココアなどの抗酸化力に対する関心の高まりより、同じ農作物である鮮度の高い野菜に含有されるポリフェノール類にも同様に関心が向かうことはまさに時間の問題で、本考案により製品化がなされたポリフェノール類を多く含み、かつ強い抗酸化力のある、活性酸素除去能にすぐれた食品は、極めて関心の



高い、将来性のあるものである。

【0 0 3 1】

また、原料の集荷の容易性、供給量、価格や、生産工程の簡素化や加工設備の軽減が可能であることに起因して、低価格での商品提供が可能となる。

【0 0 3 2】

さらには日本に於いても近年では空心菜の湖沼の水質浄化能力が脚光を浴び徐々に生産されるようになってきたが、冷凍保存や加工利用ができず温度の高い夏場だけの市場供給やコストのかかる温室栽培での生鮮流通にとどまり、生産量も未だに少ない。

【0 0 3 3】

本考案により加工用途が広がることで需要の拡大が期待でき、これにより栽培が促進されることで日本での水質浄化が一層促進されることとなるなど、本考案は環境浄化の促進にも好影響を及ぼすものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 3 4】

以下、空心菜の抽出物を例にとりて説明すると、原料を収穫する際はセラミックスなどの非金属で切断をした後、素早く切り口の土や付着物を洗い落とす。

【0 0 3 4】

収穫後は素早く工場に搬入し、次亜塩素酸での洗浄は行わず、不純物の少ない中性の水でよく洗浄する。

【0 0 3 5】

収穫後、品温管理がなされていれば、細胞が破壊されるまでは顕著な変色は現れないが、逆に加熱などにより細胞破壊がなされた後は急速に変色が起こるため、加工水の pH、溶存酸素、金属や強酸の混入、特に酸化還元電位および電気伝導には注意を払う必要がある。

【0 0 3 6】

実用的な加工手順は後述の実施例に記述することとし、以下は最良の形態を記述することとする。

【0 0 3 7】

洗浄された原料を絶縁体でできた水槽で酸化還元電位 0 mV 以下、溶存酸素 0 mg/L、pH 9.0 から 11.0 の水で加熱し、酵素を失活させるとともに植物繊維を軟化させる。

【0 0 3 8】

この後、無酸素下で、絶縁体でできた器具を用いて、加熱した水とともに静かに磨り潰す。

【0 0 3 9】

さらに酸化還元電位 0 mV 以下の水を加え、または加えながら絶縁体製の機器で圧搾、またはろ過し、得られた液体を絶縁体でできた容器に入れ低温の窒素などを用いて無酸素下で凍結する。

【0 0 4 0】

更にこれを真空凍結乾燥する。

【0 0 4 1】

乾燥後、内面が絶縁体の層になっているラミネートなどの酸素透過性の低い袋に入れて窒素置換し密封する。

【実施例】

【0 0 4 2】

実施例の工程は前述の最良の形態と同様であるが、各工程で多量に規制に合致した天然水や調整水を使用するとコストがかかりすぎるため、通常の生産では空心菜を水蒸気で加熱し水を加えず磨り潰したり、各工程で使用する水は蒸留水や入手可能な金属や強酸などの不純物の少ない水を煮沸したものを少量用いるなど、酸素や酸化を促進する不純物の混入を低減することに留意した少量の水を用いて生産する。

## 【0 0 4 3】

この後、これを、またはこれに少量の蒸留水を加えて圧搾して得た絞り汁または抽出液を、絶縁体でできている容器に入れ、酸化還元電位が $-200\text{ mV}$ 以下でかつ $\text{pH } 9.0$ 以上を目安とした還元性の高いアルカリ還元水を添加して、真空凍結乾燥し無酸素下で粉碎する。

## 【0 0 4 4】

ポリフェノール類の酸化は可逆的でもあるため、酸化還元電位が低い環境下では素早い短期的に、弱酸と標準単極電位の低いカリウム、カルシウム、ナトリウムの化合物で調整された $\text{pH}$ が高い環境下では長期に渡り、抽出されたポリフェノール類は還元性を保ち、再び活性酸素除去能を示すことが認められる。

## 【0 0 4 5】

この乾燥物を、内面が絶縁体の層になっているラミネートなどの酸素透過性の低い袋に入れて窒素置換して密封、または絶縁体でできた袋に入れ袋内の空気窒素置換した後に缶に入れ、缶と袋の間の空気も窒素置換して密封し保存する。

## 【0 0 4 6】

この後は打錠品、カプセル充填品、糖衣錠として製品化し、SODやビタミン類同様に摂取する。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0 0 4 7】

前述の通り空心菜だけをとり、優れた原料特性に起因し各社とも試作を繰り返してきたこと、今まで問題が解決されずにいたこと、近年の抗酸化作用を有する食品に対する関心の高まりなどより、早期の利用が見込まれる。

## 【0 0 4 8】

重複するが、以下にその根拠を列記する。

## 【0 0 4 9】

空心菜の供給に関しては、温暖な地域での生育が早く、根を残して収穫することで再び同じ株から再生する生命力の強い農作物で、水耕栽培が可能で栽培が極めて容易なため安価で生産量も多い。

## 【0 0 5 0】

また、ポリフェノール類を多く含み優れた抗酸化力があること、鉄やカルシウム含有量が多く、貴重な天然亜鉛も含む栄養価に富んだ、中国や台湾などでは一般的なアルカリ性食品であるにもかかわらず、加工用途がなく生鮮で流通せざるを得なかった。

## 【0 0 5 1】

従って、栽培が容易なことに起因する原料の低価格と多量供給、周年にわたり新鮮な原料の入手が可能で栄養価に富み、知名度も高い、加工原料としては申し分のない原料特性が挙げられる。

## 【0 0 5 2】

一方、加工された製品の特性は、健康に対する関心が高まってきている現在、特に抗酸化作用として注目されているポリフェノール類の含有量が多く、このポリフェノール類の抗酸化力が損なわれずに加工され、かつ保存を可能とした本考案は、関心の高い、有益なものである。

## 【0 0 5 3】

また、空心菜は湖沼の水質浄化に有効な植物でもあり日本に於いてもこの点が注目され始めていることより今後一層の生産拡大が見込まれ、加工により冷凍または常温保存を可能とし用途を拡大、しいては需要を拡大する極めて有益な考案である。

## 【0 0 5 4】

また、農産副産物に含有されながら利用されることなく無駄にされていたポリフェノール類が、本考案を以って商品化され、健康に貢献する有効利用がなされるようになることはなにより嬉しいことである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い抗酸化力を有する農産物の中には、冷凍加工、保管中に酸化され変色し加工品が製品化できなかったものがある。また、農産副産物でも高い抗酸化力を有しながらも食習慣がなく廃棄されているものがあつた。

【解決手段】 これら原料が含有するポリフェノール類に着眼し、加工工程中での不純物や溶存酸素の混入を制御し、酸化還元電位やpHを調整してポリフェノール類の酸化や金属イオンとの反応による抗酸化力の低下を抑制し、健康に有益な活性酸素消去能を有した食品を提供する。

## 職権訂正履歴 (職権訂正)

特許出願の番号	特願 2004-043657
受付番号	20400130091
書類名	特許願
担当官	金井 邦仁 3072
作成日	平成 16 年 3 月 16 日

## &lt;訂正内容 1&gt;

訂正ドキュメント

書誌

訂正原因

特例法第 8 条第 3 項による訂正

訂正メモ

【日本における営業所】の欄につき、下記のとおり訂正します。

訂正前内容

【日本における営業所】 (記載なし)

訂正後内容

【日本における営業所】 郵便番号 270-0101  
千葉県流山市大字東深井 865 番地の 109

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-043657
受付番号	20400130091
書類名	特許願
担当官	金井 邦仁 3072
作成日	平成16年 4月14日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	504059050
【住所又は居所】	アメリカ合衆国ハワイ州ホノルル市カラカウア通り2222 スイート605
【氏名又は名称】	シナプス・リンク・コーポレーション

特願 2 0 0 4 - 0 4 3 6 5 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 4 0 5 9 0 5 0 ]

1. 変更年月日

2 0 0 4 年 1 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

アメリカ合衆国ハワイ州ホノルル市カラカウア通り 2 2 2 2

スイート 6 0 5

氏 名

シナプス・リンク・コーポレーション